

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
11 DE 3500773 A1

57 Int. Cl. 4:
C07C 103/38
C 07 C 102/00

21 Aktenzeichen: P 35 00 773.7
22 Anmeldetag: 11. 1. 85
23 Offenlegungstag: 25. 7. 85

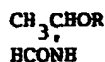
DE 3500773 A1

30 Unionspriorität: 32 33 31
14.01.84 JP P5232/84 13.03.84 JP P47967/84
71 Anmelder:
Mitsubishi Chemical Industries Ltd., Tokio/Tokyo, JP
74 Vertreter:
Kador, U., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Klunker, H.,
Dipl.-Ing. Dr.rer.nat.; Schmitt-Nilson, G., Dipl.-Ing.
Dr.-Ing.; Hirsch, P., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 8000
München

72 Erfinder:
Murao, Yoshikazu, Machida, Tokio/Tokyo, JP;
Sawayama, Shigeru; Satoh, Kohichi, Yokohama,
Kanagawa, JP

54 Verfahren zur Herstellung von N-substituierten Formamiden

Es wird ein Verfahren zur Erzeugung von N-substituiertem
Formamid dargestellt durch die Formel



beschrieben, worin R ein Wasserstoffatom oder einen Radikalrest eines primären oder sekundären Alkohols darstellt, wobei das Verfahren folgende Stufen umfaßt: Reaktion von Formamid mit Acetaldehyd in Gegenwart eines basischen Katalysators und, falls erforderlich, weitere Reaktion des so erhaltenen Produkts, N-(α -Hydroxyethyl)formamid mit einem primären oder sekundären Alkohol in Gegenwart eines sauren Katalysators.

DE 3500773 A1

BEST AVAILABLE COPY

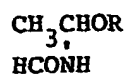
3500773

MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES LTD.
5-2, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku
Tokyo, Japan

Verfahren zur Herstellung von N-substituierten Formamiden

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung eines N-substituierten Formamids der Formel



worin R ein Wasserstoffatom oder einen Radikalrest eines primären oder sekundären Alkohols darstellt, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren folgende Stufen umfaßt: die Reaktion des Formamids mit Acetaldehyd in Gegenwart eines basischen Katalysators und, falls erforderlich, weiterhin die Reaktion des so erhaltenen N-(α -Hydroxyethyl)formamids mit einem primären oder sekundären Alkohol in Gegenwart eines sauren Katalysators.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion des Formamids und des Acetaldehyds in Gegenwart des basischen Katalysators bei einer Temperatur von 0°C bis 40°C durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Acetaldehyd in einem gasförmigen Zustand in die Lösung des Formamids und des Katalysators zugegeben wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das so gebildete N-(α -Hydroxyethyl)formamid aus dem Reaktionssystem während der Reaktion abgeschieden wird, wobei die Umwandlung des Formamids 50 bis 80 Mol-% beträgt und dann die Reaktion fortgesetzt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der basische Katalysator ein schwach basisches Salz ist, das eine starke Base und eine schwache Säure mit einem pK_s -Wert von 4 bis 15 umfaßt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das schwache basische Salz ein Salz einer starken Base ist, die ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Hydroxiden von Lithium, Natrium und Kalium besteht, mit einer schwachen Säure, ausgewählt aus der Gruppe, die aus organischen Carbonsäuren, Phenolen, schwefeliger Säure, phosphoriger Säure, unterphosphoriger Säure, pyrophosphoriger Säure, Phosphorsäure, Kohlensäure, Borsäure und Metakieselsäure besteht.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Salz ausgewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat, Kaliumphosphat, Natriumphosphat, Kaliumpyrophosphat und Na-

triumpyrophosphat.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis des Formaldehyds zu Acetaldehyd 1 : 1,0 bis 5,0 beträgt.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des basischen Katalysators 0,01 bis 10 Mol-% von Formamid beträgt.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der primäre und sekundäre Alkohol ein Alkohol mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der primäre oder sekundäre Alkohol ausgewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus Methanol, Ethanol, n-Propanol, n-Butanol, Isobutylalkohol, n-Pentanol, n-Hexanol, n-Heptanol, n-Octanol, Benzylalkohol, Isopropylalkohol, s-Butylalkohol, 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, 2-Propoxyethanol, 2-Butoxyethanol, Diethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,4-Butandiol und Diethylenglykol.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der primäre Alkohol Methanol, Ethanol, n-Propanol, n-Butanol, Isobutylalkohol, 2-Methoxyethanol und 2-Ethoxyethanol ist.

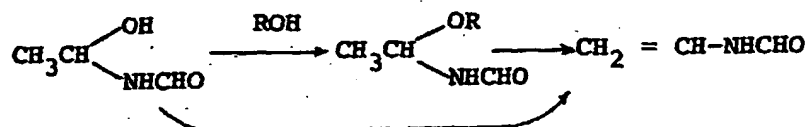
13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der saure Katalysator ausgewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Bromwasserstoffsäure, Sulfamidsäure, Methansulfonsäure, Ethansulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure und vernetzte Polystyrolsulfonsäure.

14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t , daß die Menge des primären oder sekun-
dären Alkohols die 1,0- bis 30-fache Molmenge des N-(α -Hy-
droxyethyl)formamids ist.

15. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t , daß die Menge des sauren Katalysators
0,1 bis 10 Mol-% von N-(α -Hydroxyethyl)formamid beträgt.

B e s c h r e i b u n g

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von N-substituiertem Formamid und insbesondere bezieht sie sich auf ein Verfahren zur Herstellung von N-(α -Hydroxyethyl)formamid und N-(α -Alkoxyethyl)formamid, beide sind wichtige Substanzen als Zwischenprodukte bei der Bildung des wertvollen N-Vinylformamids, entsprechend der folgenden Formel:



worin R eine Alkylgruppe darstellt.

Bisher war als Verfahren zur Herstellung von N-Vinylformamid bekannt (1) ein Verfahren, in dem Acetaldehydcyanhydrin, das durch Reaktion von Acetaldehyd mit Cyanwasserstoff als Startmaterial erhalten wurde, reagierte mit Formamid, um N-(α -Cyanoethyl)formaldehyd zu bilden und Cyanwasserstoff wird abgespalten von dem erhaltenen N-(α -Cyanoethyl)formamid, um die N-Vinylverbindung zu erhalten, und (2) ein Verfahren, in dem N-Ethylformamid mit Methanol durch eine Elektrodenreaktion reagierte, um N-(α -Methoxyethyl)formamid zu erhalten und Methanol wird von dem gewonnenen N-(α -Methoxyethyl)formamid abgespalten, um die N-Vinylverbindung zu erhalten, usw. Jedes bekannte Verfahren ist jedoch kein industriell befriedigendes Verfahren vom Gesichtspunkt der Sicherheit des Ausgangsmaterials und dem Ablauf der chemischen Reaktion.

Obwohl als Verfahren zur Gewinnung von N-(α -Methoxyethyl)formamid ein Verfahren bekannt ist, in dem α -Chlorethyl-

methylether mit Formamid in Gegenwart eines Überschusses einer Base reagiert, ist das Verfahren in der Technik wegen der überwiegenden Bildung von N,N-Di-(α -methoxyethyl)-formamid in dem Verfahren nicht praktisch anwendbar.

Obwohl das Verfahren, das N-(α -Hydroxyethyl)formamid oder ein Reaktionsprodukt davon mit einem Alkohol als Ausgangsmaterial entsprechend der oben genannten Reaktionsgleichung verwendet, ein industriell vorteilhafter Prozeß im Vergleich mit den bekannten, oben erwähnten Verfahren ist, wurde kein Bericht über das oben genannte Verfahren gefunden.

Das Verfahren zur Herstellung von N-(α -Hydroxyethyl)formamid, worin das Formamid, das ein primäres Amid ist, mit Acetaldehyd reagiert, und das Verfahren zur Herstellung von N-(α -Alkoxyethyl)formamid, wobei N-(α -Hydroxyethyl)-formamid mit einem primären oder sekundären Alkohol reagiert, sind noch nicht bekannt.

Bezüglich der Reaktion zwischen Formamid und Formaldehyd wurden bisher verschiedene Berichte veröffentlicht, und im allgemeinen wird die N-Methylolverbindung durch eine Gleichgewichtsreaktion von Formamid und Formaldehyd erhalten. Außerdem wird N-Methoxymethylamid durch die Reaktion von N-Methylolamid mit Methanol gebildet. Folglich ist in der Reaktion eines Aldehyds zu Formamid das Formaldehyd verschieden von dem Acetaldehyd in seinem Reaktionsverhalten, d. h., die Reaktion des Formaldehyds zu Formamid ist im wesentlichen verschieden von der Reaktion des Acetaldehyds zu Formamid.

Andererseits ist ein Verfahren zur Herstellung von N-(α -Hydroxyethyl)-N-methylformaldehyd durch die Reaktion von einem sekundären Amid wie N-Methylformamid und Acetaldehyd bekannt, z. B. aus der japanischen Patentveröffentlichung

Nr. 45-14283/1970. Konkret ist es ein Verfahren zur Herstellung von N-(α -Hydroxyethyl)-N-alkylamid durch Reaktion eines sekundären Amids mit Acetaldehyd in Gegenwart eines stark basischen Katalysators wie Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid, oder einem der verschiedenen sauren Katalysatoren.

In Anbetracht der Ähnlichkeit der Reaktion wurde die Verwendung des Katalysators, der in der oben genannten japanischen Patentveröffentlichung beschrieben wurde, in der Reaktion zwischen Formamid und Acetaldehyd durch die Erfinder geprüft und als Ergebnis erreichte im Falle der Verwendung eines stark basischen Katalysators die Ausbeute an N-(α -Hydroxyethyl)formamid nicht das erwartete Niveau zur praktischen Verwendung, und im Fall der Verwendung eines sauren Katalysators wurde N,N'-Ethyliden-bisformamid ohne Herstellung der gewünschten Verbindung gebildet.

Wie es beschrieben wurde, müssen die Reaktionsbedingungen zur industriellen Herstellung von N-(α -Hydroxyethyl)formamid durch Reaktion zwischen Formamid und Acetaldehyd nach einem ziemlich abweichenden Gesichtspunkt als bei der Reaktion zwischen Formamid und Formaldehyd oder bei der Reaktion zwischen einem sekundären Amid und Acetaldehyd ausgewählt werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Schaffung eines industriell ergiebigen Verfahrens zur Erzeugung von N-(α -Hydroxyethyl)formamid und N-(α -Alkoxyethyl)formamid als ein Zwischen-Rohstoff für N-Vinylformamid und diese Aufgabe wird leicht gelöst durch die Reaktion von Formamid mit Acetaldehyd in Gegenwart eines basischen Katalysators und, falls erforderlich, durch weitere Reaktion des Reaktionsprodukts mit einem primären oder sekundären Alkohol in Gegenwart eines sauren Katalysators.

Das N-substituierte Formamid, das entsprechend der vorliegenden Erfindung erhalten wird, wird durch die Formel (I) dargestellt:



worin R ein Wasserstoffatom oder einen Radikalrest eines primären oder sekundären Alkohols darstellt, und N-Vinylformamid wird durch thermische Zersetzung des N-substituierten Formamids, dargestellt durch die Formel (I), erhalten.

Als Katalysator zur Verwendung in der Reaktion zwischen Formamid und Acetaldehyd entsprechend der vorliegenden Erfindung kann jede der üblichen basischen Verbindungen verwendet werden, wie Hydroxide von Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und quaternärem Ammonium, tertiärer Amine, Ionenaustauscherharze, die stark basisch oder schwach basisch wirken, und schwach basische Salze, die eine starke Base und eine schwache Säure umfassen, jedoch ein bevorzugter basischer Katalysator ist ein schwach basisches Salz, das eine starke Base und eine schwache Säure umfaßt, und insbesondere wird bevorzugt ein schwach basisches Salz, das eine starke Base und eine schwache Säure umfaßt, mit einem pK_s -Wert im Bereich von 4 bis 15 bei einer Konzentration von 0,01 Mol/Liter einer wäßrigen Lösung davon bei 25°C.

Obwohl verschiedene Substanzen verwendet werden können, können als schwach basische Salze z. B. genannt werden: Salze einer starken Base, wie Hydroxide von Lithium, Natrium oder Kalium mit einer schwachen Säure wie organischen Carbonsäuren, Phenolen, schwefeliger Säure, phosphoriger Säure, unterphosphoriger Säure, pyrophosphoriger Säure, Phosphorsäure, Kohlensäure, Borsäure, Metakieselsäure usw. Als besonders bevorzugtes schwach basisches Salz kann Kalium-

carbonat, Natriumcarbonat, Kaliumphosphat, Natriumphosphat, Kaliumpyrophosphat und Natriumpyrophosphat genannt werden.

Das Molverhältnis von Formamid zu Acetaldehyd, die als Ausgangsmaterial in der Reaktion verwendet werden, wird aus dem Bereich von 1 : 1,0 bis 1 : 5,0 ausgewählt, jedoch das bevorzugte Molarverhältnis hängt von der Art der Zufuhr des Acetaldehyds zu dem Reaktionssystem ab. Im Fall der Zuführung des Acetaldehyds in einem gasförmigen Zustand ist das Molverhältnis vorzugsweise in einem engeren Bereich von 1 : 1,0 bis 1 : 1,5 und im Fall seiner Zuführung in einem flüssigen Zustand ist das bevorzugte Molarverhältnis im Bereich von 1 : 1,5 bis 1 : 4,0.

Die Menge des basischen Katalysators, der in der Reaktion von Formamid und Acetaldehyd verwendet wird, wird geeigneterweise im Bereich von 0,01 bis 10 Mol-% von Formamid im allgemeinen gewählt, und vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 5 Mol-% von Formamid.

Obwohl die Temperatur der Reaktion von Formamid und Acetaldehyd in einem breiten Bereich von -10°C bis 100°C ausgewählt werden kann, beträgt die bevorzugte Temperatur 0°C bis 40°C in Hinblick der Selektivität des Produkts an Acetaldehyd.

Das Verfahren zur Reaktion des Formamids mit Acetaldehyd kann in einer wahlweisen Vorrichtung entsprechend den verschiedenen bekannten Verfahren durchgeführt werden, jedoch in dem Fall, in dem Acetaldehyd in einem gasförmigen Zustand zugegeben wird, ist es möglich, eine hohe Ausbeute zu erhalten, durch die Verwendung einer nahezu stöchiometrischen Menge von Acetaldehyd und folglich ist dieses Verfahren der Zufuhr des Acetaldehyds ökonomisch gewinnbringend. In einer bevorzugten Art der Reaktion werden ein Katalysator und Formamid in ein Reaktionsgefäß gegeben, das

mit einem Rührer ausgestattet ist, und gasförmiges Acetaldehyd wird kontinuierlich der so eingegebenen Flüssigkeit allmählich zugegeben.

Obwohl die Reaktion ohne Verwendung eines Lösungsmittels ausgeführt werden kann, da das Reaktionsprodukt, N-(α -Hydroxyethyl)formamid eine kristalline Substanz mit einem Schmelzpunkt von 52,5 bis 53,8°C ist, ergibt sich in dem Fall, in dem die Reaktion bei einer vorzugsweisen Temperatur von 0 bis 40°C ohne Verwendung eines Lösungsmittels durchgeführt wird, daß das Reaktionsprodukt sich ausscheidet und zu einer massiven Masse erstarrt, die schwer aus dem Reaktionsgefäß entnommen werden kann. Folglich ist es vorteilhaft, die Reaktion in Gegenwart eines Lösungsmittels durchzuführen. Als Lösungsmittel ist ein Lösungsmittel, das inert gegenüber der Reaktion ist, und die Kristallisation des N-(α -Hydroxyethyl)formamids nicht stört vorteilhaft zur Erleichterung der Abtrennung der Kristalle während der Reaktion, die in einer bevorzugten Art durchgeführt wird, die später beschrieben wird. Konkret können hierfür genannt werden aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Hexan und Heptan, und aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylol. Die Menge des Lösungsmittels, das in der Reaktion verwendet wird, wird geeigneterweise ausgewählt aus dem Bereich des 0,2- bis 2-fachen des Gewichts an Formamid. Zusätzlich kann das Lösungsmittel in das Reaktionssystem gerade vor dem Ausscheiden der Kristalle zugegeben werden, was nachfolgend beschrieben wird.

Das Reaktionsprodukt von Formamid und Acetaldehyd, d. h. N-(α -Hydroxyethyl)formamid, wird schließlich aus dem Reaktionssystem als Kristalle abgeschieden, da jedoch die Ausbeute des Produkts verbessert wird durch zwangsweises Ausscheiden der Kristalle, während das Reaktionssystem gekühlt wird, oder Zugabe von Kristallisationskeimen zu dem Reaktionssystem während der Reaktion, in welcher die Ausschei-

dung der Kristalle im normalen Stadium nicht auftritt, ist die Umsetzung des Formamids 50 bis 80 Mol-%, vorzugsweise 60 bis 80 Mol-%. Die Kühlung wird vorgenommen, bis die Reaktionstemperatur im Bereich von -20°C bis 25°C liegt, vorzugsweise von -5°C bis 10°C und die Zugabe von Kristallisationskeimen wird vorgenommen durch die Zugabe einer geringen Menge von Kristallen an N-(α -Hydroxyethyl)formamid entsprechend der bekannten Verfahren der Kristallisation.

In dem Verfahren, in dem gasförmiges Acetaldehyd in eine Lösung von Formamid und dem Katalysator zugegeben wird, verläuft die Reaktion schnell, bis die Umsetzung von Formamid 60 Mol-% erreicht, d. h., das zugeführte Acetaldehyd reagiert schnell mit Formamid, jedoch danach wird die Reaktionsgeschwindigkeit vermindert. Andererseits werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren nach dem Zugeben einer vorläufig bestimmten Restmenge von Acetaldehyd in die Flüssigkeit in dem Kolben als Gas und dem Lösen in der Flüssigkeit die Kristalle des N-(α -Hydroxyethyl)formaldehyds von der Flüssigkeit abgetrennt und dann wird die Reaktion fortgesetzt, oder die Kristalle werden vorher herausgetrennt und dann kann die Restmenge des Acetaldehyds der Flüssigkeit in dem Kolben als Gas zugegeben werden, um die Reaktion fortzusetzen.

N-(α -Hydroxyethyl)formamid, geformt als Kristalle nach Abschluß der Reaktion, kann aus dem Reaktionssystem durch ein geeignetes Verfahren der Abtrennung, wie Filtration usw., gewonnen werden.

Jedoch ist das so erhaltene Produkt hygroskopisch, thermisch instabil und zersetzt sich leicht in die Ausgangsmaterialien Formamid und Acetaldehyd. Da die Zersetzung in Gegenwart von Säuren und Basen beschleunigt ist, gehen in dem Fall, in dem die Kristalle den Reaktionskatalysator enthalten, etwa 10 % des Produkts durch Zersetzung verlo-

ren, sogar wenn diese Kristalle sorgfältig neutralisiert wurden und bei einer niedrigen Temperatur und in einer Stickstoffatmosphäre gefiltert wurden.

Andererseits ist diese Zersetzungsreaktion völlig vermeidbar durch eine Reaktion von Alkohol mit den Kristallen des N-(α -Hydroxyethyl)formamids, das unter Kühlbedingungen ohne seine Abtrennung gebildet wurde, und N-(α -Alkoxyethyl)formamid kann in einer äußerst hohen Ausbeute erhalten werden.

Obwohl N-(α -Hydroxyethyl)formamid, geformt in einem nichtkristallinen Zustand, nicht abgetrennt werden kann, kann nach der Umwandlung von N-(α -Hydroxyethyl)formamid in N-(α -Alkoxyethyl)formamid durch Reaktion mit dem Alkohol in einer hohen Selektivität das so gebildete N-(α -Alkoxyethyl)formamid durch ein bekanntes Verfahren wie die Destillation usw., gewonnen werden.

Als in der Reaktion mit N-(α -Hydroxyethyl)formamid erfindungsgemäß verwendeter Alkohol können im allgemeinen primäre Alkohole und sekundäre Alkohole genannt werden, jedoch hinsichtlich der Reaktivität und der Löslichkeit des N-(α -Hydroxyethyl)formamids ist ein Alkohol mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen von Vorzug. Obwohl ein mehrwertiger Alkohol nicht von Vorzug ist, da er mehr als zwei Arten von Reaktionsprodukten erzeugt, stört er die Abspaltung des Alkoxyradikals zur Herstellung von N-Vinylformamid nicht.

Als Beispiel für einen bevorzugten Alkohol können genannt werden: Methanol, Ethanol, n-Propanol, n-Butanol, Isobutylalkohol, n-Pentanol, n-Hexanol, n-Heptanol, n-Octanol, Benzylalkohol, Isopropylalkohol, s-Butylalkohol, 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, 2-Propoxyethanol, 2-Butoxyethanol, Diethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykol, Pro-

pyrenglykol, 1,4-Butandiol, Diethylenglykol, usw. Von besonderem Vorzug ist ein primärer einwertiger Alkohol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, z. B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, n-Butanol, Isobutylalkohol, 2-Methoxyethanol und 2-Ethoxyethanol.

Die Menge Alkohol, die für N-(α -Hydroxyethyl)formamid verwendet wird, kann wahlweise bestimmt werden, da jedoch N-(α -Hydroxyethyl)formamid thermisch instabil ist, und es schwierig ist, N-(α -Hydroxyethyl)formamid wiederzugewinnen, nachdem die Reaktion mit dem Alkohol abgeschlossen ist, ist es von Vorzug, die gleiche oder eine größere Molmenge von Alkohol zu verwenden, und im allgemeinen wird Alkohol in der 1,0- bis 30-fachen Molmenge von N-(α -Hydroxyethyl)formamid verwendet.

Da N-(α -Hydroxyethyl)formamid eine kristalline Substanz ist, ist es von Vorzug, den Alkohol zur Reaktion als Lösungsmittel zu verwenden, und in diesem Fall ist die Menge des Alkohols, der als Lösungsmittel verwendet wird, vorzugsweise die 2,0- bis 20-fache Molmenge von N-(α -Hydroxyethyl)formamid. Um die Menge des Alkohols zu minimieren, kann geeigneterweise ein Lösungsmittel, das gegenüber der Reaktion inert ist, verwendet werden.

Selbst in dem Fall, in dem ein Teil von N-(α -Hydroxyethyl)formamid als Kristalle in dem Reaktionssystem vorhanden ist, werden die Kristalle nach der Reaktion mit dem Alkohol flüssig und folglich kann das inerte Lösungsmittel, das hierbei verwendet wird, eine Substanz sein, die N-(α -Hydroxyethyl)formamid löst, oder kann eine Substanz sein, die einfach nur zum Dispergieren des N-(α -Hydroxyethyl)formamids verwendet wird. Im Fall der Verwendung eines solchen Lösungsmittels ist die Menge des Alkohols vorzugsweise im Bereich der 1,0- bis 5-fachen Molmenge von N-(α -Hydroxyethyl)formamid.

Als Katalysator, der in der Reaktion des Alkohols und des N-(α -Hydroxyethyl)formamids, das durch Reaktion von Formamid mit Acetaldehyd erhalten wurde, verwendet wird, kann jeder der allgemein verwendeten sauren Katalysatoren verwendet werden, z. B. Mineralsäuren, organische Säuren, Ionenaustauscherharze mit schwacher oder starker Azidität und feste saure Katalysatoren. Eine stark saure Substanz wird vorzugsweise darunter verwendet. Als Beispiele für bevorzugte saure Katalysatoren können genannt werden: Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Bromwasserstoffsäure, Sulfamidsäure, Methansulfonsäure, Ethansulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, vernetzte Polystyrolsulfonsäure, usw. Die Menge des sauren Katalysators, der in der Reaktion verwendet wird, beträgt 0,001 bis 10 Mol-% von N-(α -Hydroxyethyl)formamid, vorzugsweise liegt sie im Bereich von 0,1 bis 5 Mol-%. Zusätzlich kann in dem Fall der Verwendung eines Katalysators eines heterogenen Systems wie eines Ionenaustauscherharzes die Reaktion durch Passieren der Reaktanten durch eine Säule, die mit dem Katalysator gefüllt ist, ausgeführt werden.

Die Reaktion von N-(α -Hydroxyethyl)formamid und Alkohol wird leicht durchgeführt durch Zugabe des sauren Katalysators zu der Mischung der zwei Reaktanten oder durch Kontaktieren des sauren Katalysators mit der Mischung der zwei Reaktanten. Die Reaktionstemperatur liegt vorzugsweise im Bereich von -10°C bis 60°C hinsichtlich der Reaktivität und der Stabilität des N-(α -Hydroxyethyl)formamids und vorzugsweise im Bereich von 0 bis 40°C . Das Reaktionsprodukt kann durch allgemein bekannte Verfahren abgetrennt werden, wie die Konzentrierung, die Destillierung usw., nachdem der Katalysator neutralisiert oder entfernt wurde.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist auch einen besonders hervorragenden Effekt auf, falls N-(α -Hydroxyethyl)-

formamid, das durch Reaktion von Formamid mit Acetaldehyd in Gegenwart eines basischen Katalysators erhalten wurde, weiter reagiert mit einem Alkohol ohne Abtrennung des so erhaltenen N-(α -Hydroxyethyl)formamids. Obwohl die Reaktion nach der vorliegenden Erfindung nicht von der Art der Zugabe des Alkohols und des Katalysators abhängt, da N-(α -Hydroxyethyl)formamid, das durch die Reaktion von Formamid mit Acetaldehyd erhalten wurde, noch den basischen Katalysator enthält, wird das gewünschte Produkt leicht erhalten durch (1) Zugabe des Alkohols zu diesem N-(α -Hydroxyethyl)formamid und nach seiner Neutralisierung durch Zugabe einer äquivalenten Menge einer Säure zu dem basischen Katalysator, Zugabe des sauren Katalysators um die Reaktion auszuführen, oder (2) Zugabe des sauren Katalysators in einer größeren Menge als die Summe der Menge, die erforderlich ist zur Neutralisierung des basischen Katalysators und der Menge, die erforderlich ist zur Reaktion. In diesem Fall, abhängig von der Art des Alkohols, reagiert ein Teil des Alkohols mit dem unreaktierten Acetaldehyd, und bildet leicht Acetal, und folglich ist es von Vorteil, den Alkohol in der Summe der oben genannten Alkoholmenge und die Menge des Alkohols in zweifacher Molmenge zu der molaren Menge des unreaktierten Acetaldehyds zu verwenden.

Das N-substituierte Formamid, das nach dieser Erfindung erhalten wird, ist eine wertvolle Verbindung als Zwischenverbindung von N-Vinylformamid, das als Monomer von kationischen Polymeren von Polyvinylaminserien verwendet wird, die eine ausgezeichnete Eigenschaft als Dehydratisierungsmittel für organischen Schlamm haben und als Mittel für die Verbesserung der Filtrierbarkeit oder der Ausbeute von Füllstoffen in der papiererzeugenden Industrie.

Nach der thermischen Zersetzung des N-(α -Alkoxyethyl)formamids in der Gasphase, um N-Vinylformamid zu erhalten, wird es z. B. der Massenpolymerisation, Lösungspolymerisation

unter Verwendung einer wässrigen Lösung oder einer organischen Lösung, oder der Emulsionspolymerisation einzeln oder zusammen mit einem Monomer, das gewöhnlich für die Erzeugung wasserlöslicher Polymere zur Verwendung bei der Erzeugung von Flockungsmitteln verwendet wird, wie Acrylamid, Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Acrylamidmethylpropansulfonsäure, usw. in Gegenwart eines Polymerisationsinitiators von Azoverbindungen unterworfen, wobei man Polyvinylformamid erhält und das so erhaltene Polyvinylformamid wird unter sauren oder basischen Bedingungen hydrolysiert, um ein kationisches Polymer von Polyvinylamin zu erhalten.

Die vorliegende Erfindung wird detaillierter anhand der folgenden nicht begrenzenden Beispiele und Vergleichsbeispiele erläutert.

B e i s p i e l 1

In einen 2-Liter Vierhalskolben ausgestattet mit einem Rührer mit einem Laufrad aus Fluorkohlenstoffpolymer, einem Gaseinlaßrohr, einem Thermometer und einem eisgekühlten Kühlrohr, ausgestattet mit einem Absaugrohr, das verbunden ist mit einem Abscheider, der eine geringe Menge von flüssigem Paraffin enthält, wurden 270 g (6 Mol) Formamid, 4,15 g (0,03 Mol) Kaliumcarbonat und 246 g n-Hexan eingegeben und die entstandene Mischung wurde kräftig gerührt, wobei ihre Temperatur bei 25°C gehalten wurde.

Separat wurde nach dem Einlassen von etwa 350 g Acetaldehyd in eine 500 ml-Glasdruckflasche, die ausgerüstet ist mit einem Nadelventil, das Nadelventil mit dem oben genannten Gaseinlaßrohr des Kolbens verbunden, und während die Temperatur der Glasdruckflasche bei 40 bis 45°C gehalten wurde, wurde Acetaldehyd in den Kolben gegeben, wobei der Abscheider, der das flüssige Paraffin enthielt überwacht wurde, die

Zugabe von Acetaldehyd erfolgte bei einer Maximalgeschwindigkeit, bei der das Acetaldehyd nicht aus dem Abscheider herausfloß. Es waren 195 Minuten erforderlich, um 299 g (6,79 Mol) Acetaldehyd zuzugeben. Nachdem die Reaktionsmischung eine Stunde bei 25°C belassen wurde, wurde ein Teil der so erhaltenen farblosen und transparenten viskosen Flüssigkeit in dem Kolben durch Flüssigkeitschromatographie analysiert, und es wurde gefunden, daß (1) die Umsetzung von Formamid 83,7 Mol-% betrug, (2) die Selektivität von Formamid zu N-(α -Hydroxyethyl)formamid 100 Mol-% betrug, (3) die Umsetzung von Acetaldehyd 77 Mol-% betrug und (4) die Selektivität von Acetaldehyd zu N-(α -Hydroxyethyl)formamid 96 Mol-% betrug.

Danach wurde der Kolben auf 10°C gekühlt und bei dieser Temperatur 30 Minuten gehalten. Danach kristallisierte das Reaktionsprodukt und die Temperatur der Reaktionsmischung des Kolbens wurde auf 42°C erhöht. Nach erneutem Abkühlen des Kolbens auf 5°C und Beibehalten der Reaktionsmischung bei dieser Temperatur für eine Stunde wurde ein Teil des Reaktionsprodukts wie oben erwähnt, analysiert. Es wurde gefunden, daß die Umsetzung von Formamid 99,2 Mol-% betrug und die Selektivität von Formaldehyd zu N-(α -Hydroxyethyl)formamid 100 Mol-% betrug.

Nach der Zugabe von 500 ml gekühltem Aceton zu der Reaktionsmischung im Kolben wurde zusätzlich eine Lösung von 3,03 g konzentrierter Schwefelsäure in 30 g Isopropylalkohol dem Kolben bei 5°C zugegeben und das Kaliumcarbonat in der Reaktionsmischung wurde neutralisiert.

Das Produkt im Kolben wurde der Filtration unter Kühlung in einem Strom von gasförmigem Stickstoff unterworfen und das so gewonnene Material wurde in eisgekühltem Aceton gewaschen und unter reduziertem Druck bei Raumtemperatur getrocknet, um 481 g weißer Kristalle zu erhalten (Ausbeu-

te: 90 %). Bei Rekristallisierung der Kristalle mittels Aceton wurden Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 52,5 bis 53,8°C erhalten. Wie unten aufgezeigt, stimmten die Ergebnisse der Elementaranalyse des kristallinen Produkts im wesentlichen mit den berechneten Ergebnissen von N-(α -Hydroxyethyl)formamid überein. Die Struktur des Produkts wurde durch IR-Spektrum und NMR-Spektrum bestimmt.

| | | | |
|----------------|-----------|----------|-----------|
| Gefunden: | C 40,18 % | H 7,88 % | N 15,59 % |
| Berechnet als | | | |
| $C_3H_7NO_2$: | C 40,44 % | H 7,92 % | N 15,72 % |

B e i s p i e l e 2 bis 11 und Vergleichsbeispiel 1

In einen 200 ml-Vierhalskolben ausgestattet mit einem Rührer mit einem Laufrad aus Fluorkohlenstoffpolymer, einem Gaseinlaßrohr, einem Thermometer und einem eisgekühlten Kühlrohr, ausgestattet mit einem Absaugrohr, das verbunden ist mit einem Abscheider, der eine geringe Menge von flüssigem Paraffin enthält, wurden 45 g Formamid und ein basischer Katalysator (in Tabelle 1 gezeigt) in einer Menge von 0,5 Mol-%, bezogen auf Formamid, eingegeben und die entstandene Mischung im Kolben wurde kräftig gerührt, wobei die Mischung beim Rintauchen des Kolbens in ein Wasserbad auf eine vorbestimmte Temperatur (gezeigt in Tabelle 1) erwärmt wurde.

Separat wurde nach dem Einlassen einer vorbestimmten Menge Acetaldehyd (gezeigt in Tabelle 1) in eine 100 ml-Glasdruckflasche ausgestattet mit einem Nadelventil, das Nadelventil verbunden mit dem Abscheider des Kolbens und während die Druckflasche auf 40 bis 45°C erwärmt wurde, wurde Acetaldehyd in das flüssige Material in dem Kolben in einem gasförmigen Zustand mit einer Höchstgeschwindigkeit gegeben, so daß das Acetaldehyd nicht aus dem Abscheider in einem gasförmigen Zustand herausströmte, während der Abscheider

beobachtet wurde.

Nachdem eine vorbestimmte Menge Acetaldehyd (in Tabelle 1 gezeigt) zugegeben wurde, wurde ein Teil der Reaktionsmischung aufgenommen und durch Flüssigkeitschromatographie analysiert, um die Zusammensetzung des Produkts zu prüfen.

Beim Kühlen des Kolbens auf 5°C, wobei die Reaktionsmischung 30 Minuten gerührt wurde, verfestigte sich die flüssige Reaktionsmischung zu weißen Kristallen, die durch Flüssigkeitschromatographie analysiert wurden, um die Zusammensetzung des Kristalls zu prüfen.

Von der Zusammensetzung des Produkts, das nach dem Abschluß der Zufuhr von Acetaldehyd und vor der Verfestigung des Produkts gefunden wurde, wurden die Umsetzung von Formamid, die Selektivität von Formamid zum gewünschten Produkt, die Umsetzung von Acetaldehyd und die Selektivität von Acetaldehyd zu dem gewünschten Produkt berechnet, diese Werte sind in Tabelle 1 zusammen mit der Umsetzung von Formamid und der Selektivität von Formaldehyd zu dem gewünschten Produkt, die durch Berechnung der Zusammensetzung des Kristalls erhalten wurden, aufgezeigt. Es wurde gefunden, daß ein Teil des Acetaldehyds während der Kristallisation durch Verdampfung verloren ging, was auf die Wärme zurückzuführen ist, die durch die Kristallisation erzeugt wird.

Im Vergleichsbeispiel 1 wurde kein Katalysator verwendet.

Tabelle 1

Einheit von Umsetzung und Selektivität: Mol-%

| | Katalysator | Temp. (°C) | Acetaldehyd- Menge 1) (-fache Molmenge) | Zeit (min) | Vor der Kristallisation | | | Nach Kristallisation | | | Bemerkun- gen |
|---------------------------|--|---------------|--|---------------|----------------------------|-------------------|-------------------------------|----------------------|----------------------------|-------------------|------------------|
| | | | | | Formamid Umset- zung | Selek- tivität | Acetaldehyd Umset- zung | Selek- tivität | Formamid Umset- zung | Selek- tivität | |
| Beispiel 2 | K ₂ CO ₃ | 25 | 1,16 | 170 | 83,9 | 100 | 71,2 | 99 | 98,9 | 100 | |
| " | K ₂ CO ₃ | 10 | 1,20 | 220 | 78,8 | 99 | 66,7 | 99 | 99,3 | 100 | |
| " | Na ₂ CO ₃ | 25 | 1,20 | 155 | 86,4 | 99 | 76,2 | 95 | 97,5 | 99 | 3) |
| " | Na ₂ CO ₃ | 30 | 1,21 | 150 | 76,9 | 100 | 69,1 | 92 | 97,0 | 100 | 3) |
| " | Na ₂ CO ₃ | 40 | 1,22 | 150 | 69,7 | 100 | 79,4 | 72 | 89,0 | 100 | 3) |
| " | Na ₂ CO ₃ | 50 | 1,74 | 225 | 57,9 | 98 | 47,2 | 69 | 77,1 | 98 | 3) |
| " | K ₄ P ₂ O ₇ | 25 | 1,2 | 140 | 79,5 | 100 | 74,4 | 89 | 96,0 | 98 | 3) |
| " | Na ₃ PO ₄ | 25 | 1,18 | 150 | 73,7 | 100 | 77,0 | 81 | 90,4 | 100 | 3) |
| " | KOH | 25 | 1,16 | 120 | 45,9 | 100 | 43,5 | 91 | Nicht kristallisiert | | 3) |
| " | (CH ₃) ₃ N | 25 | 1,25 | 150 | 34,1 | 100 | 51,6 | 53 | Nicht kristallisiert | | 3) |
| Vergleichs- beispiel 1 | Nicht ver- wendet | 25 | 1,14 | 120 | 0,4 | 0 | 17,1 | 0 | Nicht kristallisiert | | |

1) Menge zugegeben zu Formamid

2) Zeit der Zugabe

3) Nach dem Kühlen, Kristallisationskeime wurden in einer Menge von 50 mg zugegeben.

B e i s p i e l 12

In einen 300 ml-Vierhalskolben, ausgestattet mit einem Rührer mit einem Laufrad aus Fluorcarbonpolymer, einem Thermometer, einem eisgekühlten Kühlrohr und einem Tropftrichter wurden 45 g Formamid und 2,65 g Kaliumcarbonat (2,5 Mol-%, bezogen auf Formaldehyd) zugegeben und während die entstandene Mischung im Kolben gerührt wurde und auf 30°C erwärmt wurde, wurden 132 g Acetaldehyd aus dem Tropftrichter dem Kolben in einem Intervall von 5 Minuten zwischen jedem Zwölftel dieser Menge zugegeben. Die Temperatur der Reaktionsmischung des Kolbens wurde auf einen Höchstwert von 43°C erhöht. Nach dem Abschluß des Zutropfens innerhalb einer Stunde, wurde die Reaktionsmischung des Kolbens während einer Stunde bei 30°C gehalten. Durch Analyse eines Teils des Reaktionsprodukts (einer transparenten viskosen Flüssigkeit) durch Flüssigkeitschromatographie wurde gefunden, daß (1) die Umsetzung von Formamid 87,6 % betrug, (2) die Selektivität von Formamid zu N-(α -Hydroxyethyl)formamid 100 % betrug, (3) die Umsetzung von Acetaldehyd 53,3 % betrug und (4) die Selektivität von Acetaldehyd zu N-(α -Hydroxyethyl)formamid 55 % betrug.

B e i s p i e l e 13 bis 17

In einen 100 ml birnenförmigen Kolben ausgestattet mit einem eisgekühlten Kühlrohr wurden 17,8 g (0,2 Mol) N-(α -Hydroxyethyl)formamid, das in Beispiel 1 erhalten wurde, und 0,6 Mol eines Alkohols (gezeigt in Tabelle 2) eingegeben und während der Kolben auf 20°C erwärmt wurde, wurde die Reaktionsmischung mit einem Magnetrührer gerührt. Dann wurde eine Lösung von 98 mg Schwefelsäure in 2 g Alkohol (gezeigt in Tabelle 2) dem Kolben zugegeben, um 30 Minuten lang zu reagieren. Danach wurde ein Teil des Reaktionsprodukts aufgenommen und einer flüssigkeitschromatographischen Analyse unterzogen. Es wurde durch die Analyse ge-

funden, daß die Umsetzung von Formamid und die Selektivität von Formamid zu N-(α -Alkoxyethyl)formamid folgende, in Tabelle 2 gezeigte Werte waren.

Nach der Zugabe von 0,25 ml wäßrigem Ammoniak zum Reaktionsprodukt, um dieses zu neutralisieren, wurde die gebildete anorganische Substanz durch Filtration entfernt und das Filtrat wurde durch einen Verdampfer konzentriert. Indem das Konzentrat der Destillation unter reduziertem Druck unterworfen wurde, wurde das Produkt N-(α -Alkoxyethyl)formamid erhalten. Der Siedepunkt und die Ausbeute des Produkts sind ebenfalls in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2

| Beispiel | Alkohol | Formamid nach der Reaktion Umsetzung (Mol-%) | Selektivität (Mol-%) | N-(d-Alkoxyethyl)formamid Siedepunkt (°C/mmHg) | Ausbeute (%) |
|----------|-----------------------|---|-------------------------|--|------------------|
| 13 | Methanol | 98,1 | 99 | 61-62/1,0 | 94 |
| 14 | Ethanol | 94,1 | 100 | 66,0-66,5/0,65 | 92 |
| 15 | Isopropyl- alkohol | 82,6 | 99 | 56-59/0,3 | 74 |
| 16 | Butanol | 93,2 | 98 | 73-73,5/0,5 | 55 ¹⁾ |
| 17 | 2-Methoxy- ethanol | 92,2 | 100 | 93,5/0,65 | 87 |

1) Während der Destillation wurde ein Teil des Produkts in N-Vinylformamid umgewandelt, wodurch die Ausbeute des gewünschten Produkts verringert wurde

B e i s p i e l 18

In einen 100 ml birnenförmigen Kolben, ausgestattet mit einem Kühlrohr, wurden 17,8 g (0,2 Mol) N-(α -Hydroxyethyl)formamid, das in Beispiel 1 erhalten wurde, und 40 g (1,25 Mol) Methanol eingegeben, die entstehende Mischung wurde gerührt, wobei ihre Temperatur bei 20°C gehalten wurde. Danach wurden dem Kolben 0,68 g eines getrockneten vernetzten Polystyrolsulfonsäure-Ionenaustauscherharzes (DIAION[®] PK 208H, hergestellt von Mitsubishi Chemical Industries, Ltd.) zugegeben und die Mischung wurde während 30 Minuten bei 20°C kräftig gerührt. Nachdem das Harz durch Filtration von der Reaktionsmischung entfernt wurde, wurde das Filtrat durch einen Verdampfer konzentriert, um 20,4 g N-(α -Methoxyethyl)formamid, das 0,8 % Formamid enthält, in einer Ausbeute von 98 % zu erhalten.

B e i s p i e l e 19 bis 25

In einen 500 ml-Vierhalskolben, ausgestattet mit einem Rührer mit einem Laufrad aus Fluorcarbonpolymer, einem Gaseinlaßrohr, einem Thermometer und einem eisgekühlten Kühlrohr, ausgestattet mit einem Absaugrohr, das verbunden ist mit einem Abscheider, der eine geringe Menge flüssiges Paraffin enthält, wurden 45 g Formamid (1 Mol-%) und 0,005 Mol-% eines Katalysators (gezeigt in Tabelle 3) zugegeben und die entstehende Mischung im Kolben wurde kräftig gerührt, wobei die Temperatur der Mischung bei 25°C gehalten wurde.

Separat wurde nach dem Einlassen von etwa 65 g Acetaldehyd in eine 100 ml Glasdruckflasche, ausgestattet mit einem Nadelventil, das Nadelventil mit dem Abscheider des Kolbens verbunden und während die Druckflasche auf 40 bis 45°C erwärmt wurde, wurde das Acetaldehyd in das flüssige Material in dem Kolben in einem gasförmigen Zustand gegeben, in einer Höchstgeschwindigkeit, bei der das Acetaldehyd

nicht aus dem Abscheider in einem gasförmigen Zustand herausströmte, während der Abscheider beobachtet wurde. Die Menge des so zugeführten Acetaldehyds und die Zeit, die für die Zufuhr erforderlich waren, sind in Tabelle 3 gezeigt.

Die Reaktionsmischung wurde weiter gerührt, wobei sie auf 5°C gekühlt wurde, und etwa 50 mg eines Kristalls von N-(α -Hydroxyethyl)formamid wurden der Reaktionsmischung als Kristallisationskeime für die Kristallisation des Reaktionsprodukts zugegeben. Nachdem die Reaktionsmischung 30 Minuten bei 5°C gehalten wurde, wurde eine Lösung von 0,005 Mol Schwefelsäure in 96 g Methanol dem Kolben zugegeben, und die Mischung wurde 30 Minuten lang gerührt. Dann wurde die Reaktionsmischung auf 20°C erwärmt und eine Lösung von 0,005 Mol Schwefelsäure in 2 g Methanol wurde der Reaktionsmischung zugegeben. Nachdem der Kolben 30 Minuten bei 20°C gehalten wurde, wurde ein Teil des Reaktionsprodukts aus dem Kolben aufgenommen und seine Zusammensetzung durch Flüssigkeitschromatographie analysiert. Die Umsetzung von Formamid und die Selektivität von Formamid zu N-(α -Methoxyethyl)formamid sind ebenfalls in Tabelle 3 gezeigt.

Tabelle 3

| Beispiel | Reaktion von Formamid und Acetaldehyd | | Reaktion mit Methanol | Bemerkungen | | |
|----------|---------------------------------------|--|--|-------------|----|----|
| | Zeit der Zugabe (min) | Menge des verwendeten Acetaldehyds (Mol) | | | | |
| 19 | 120 | 1,2 | KOH | 52 | 93 | 1) |
| 20 | 130 | 1,2 | Trimethylamin | 38 | 91 | 1) |
| 21 | 150 | 1,15 | K ₂ CO ₃ | 99 | 96 | 2) |
| 22 | 150 | 1,15 | K ₂ CO ₃ | 99 | 98 | 3) |
| 23 | 150 | 1,2 | Na ₂ CO ₃ | 97 | 96 | |
| 24 | 140 | 1,2 | K ₄ P ₂ O ₇ | 94 | 94 | |
| 25 | 150 | 1,18 | Na ₃ PO ₄ | 90 | 96 | |

1) Kristallisierte nicht, selbst wenn Kristallisationskeime zugegeben wurden, nachdem die Reaktion mit Acetaldehyd vorüber war.

2) Kristallisierte bei Kühlung, wenn Kristallisationskeime zugegeben wurden, nachdem die Reaktion mit Acetaldehyd vorüber war.

3) Die Reaktion wurde in Gegenwart von 45 g n-Hexan im Reaktionssystem durchgeführt, dabei wurden die so geformten Kristalle von N-(α -Hydroxyethyl)formamid dispergiert.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.